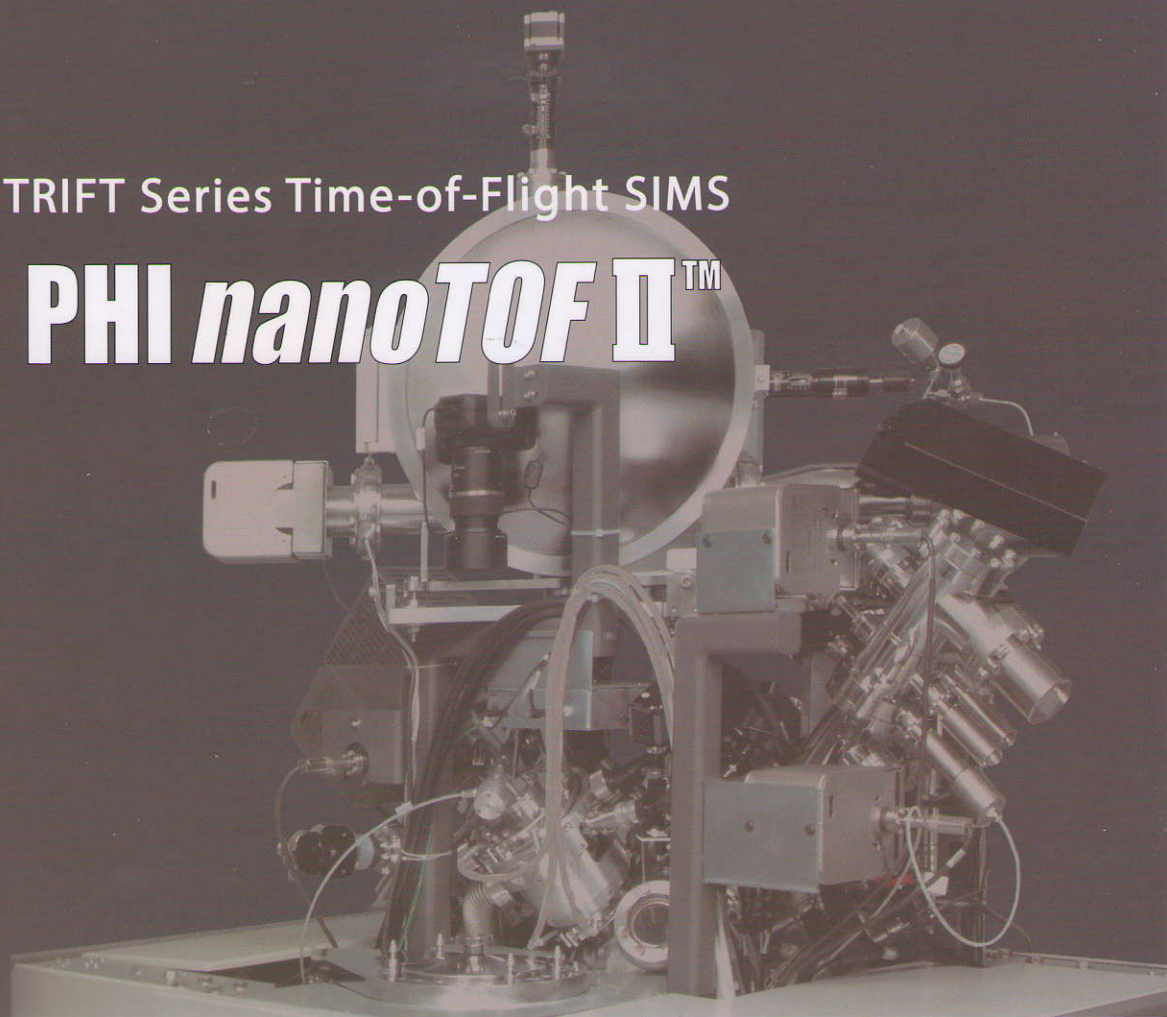


 PHI-CHINA

TRIFT Series Time-of-Flight SIMS

**PHI nanoTOF II™**



Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

飞行时间型二次离子质谱仪

微信快来扫我



突破性最高性能飞行时间二次离子质谱仪

TOF-SIMS : Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

# PHI nanoTOF II™

TRIFT Series Time-of-Flight SIMS

## TOF-SIMS 对比其他分析仪器

	TOF-SIMS	XPS	SEM-EDX, EPMA
功能	样品的原子分子构造	样品的组成成分和状态分析	样品的组成成分分析
检测深度	0.1 - 1 nm	0.5 - 6 nm	1 μm 以上
检测界限	ppm ( 0.0001% ) ~	0.05% ~	0.01% ~
空间分辨率	70 nm	8 μm	1 μm
绝缘体检测	容易	容易	需要涂层
深度分析	容易 ( 高分辨率, 三维测量 )	容易 ( 观察成分的化学态分布 )	不可以

### 特征:

- 固体表面最高灵敏度的分析
- 亚微米级的空间分辨成像
- 深剖析析结果可以 3D 成像呈现
- 无论是有机或无机物或它们的混合物都可以检测
- 同时可以进行同位素的分析和分辨

### 应用

- 表面污染、清洗残留、腐蚀变色、粘接不良等失效分析( 通过质谱信息分析结果 )
- 深度方向的组成结构分析, 界面的杂质观察分析 ( 透过深度方向分析 )
- 有机和无机化合物的成像和 3D 影像观察等。

## TOF-SIMS 的原理

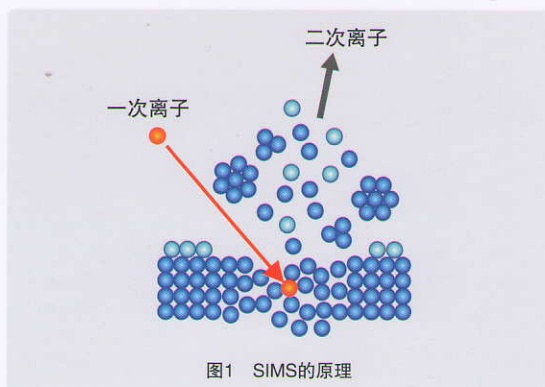
### SIMS

用一次离子源入射固体表面, 使二次离子从表面发射出来 ( 图 1 )。这个激发二次离子的方法就叫做二次离子质谱法 ( Secondary Ion Mass Spectrometry )。

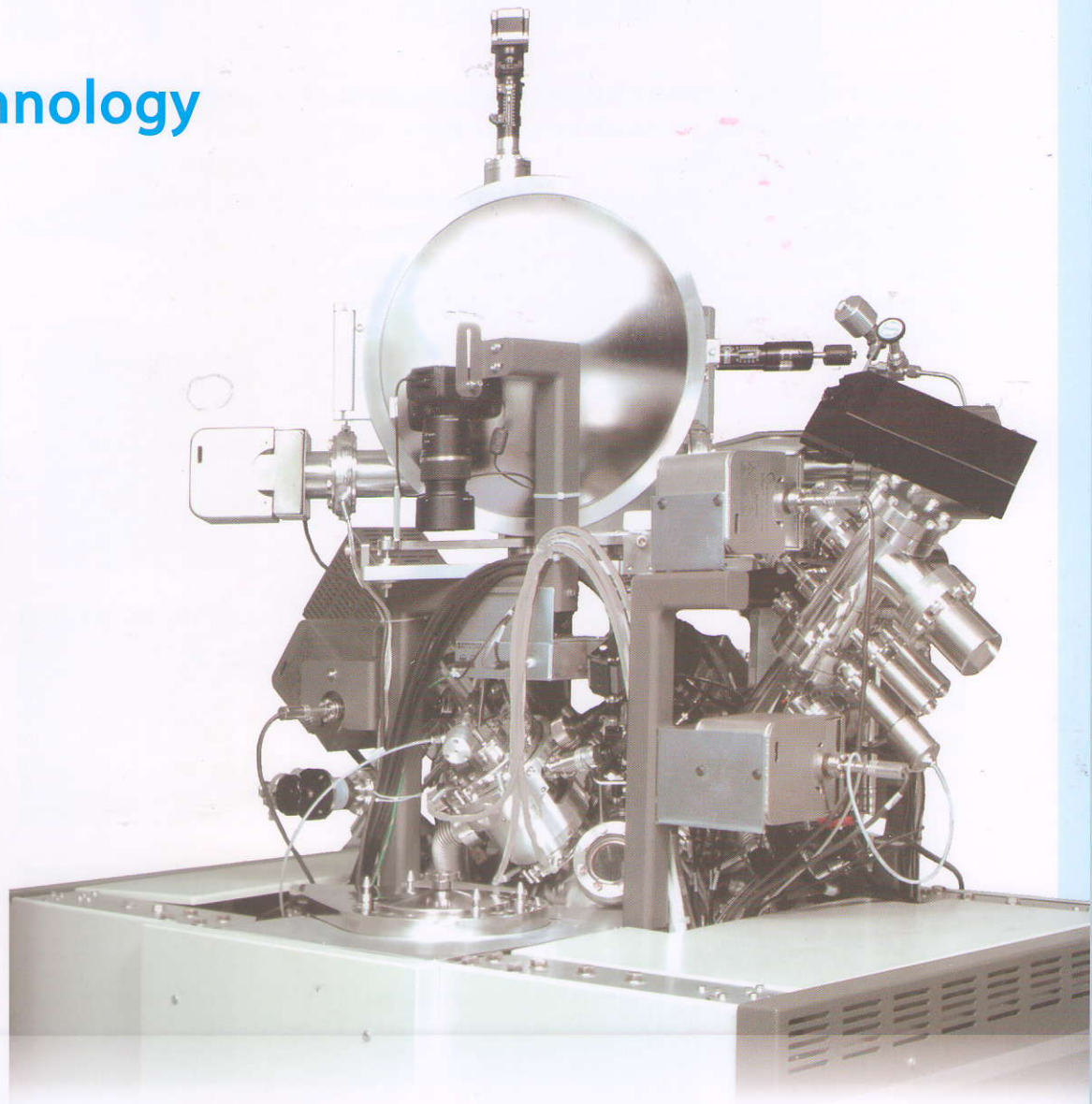
### TOF-SIMS

SIMS 中, 以飞行时间作为分析的质谱法叫做飞行时间二次离子质谱法。样品释放的二次离子由引出电极加速, 并且被加速进入检测器中。由于质量的不同, 所以飞行的速度不同, 所以按质量顺序从氢离子开始的二次离子会以不同时间到达检查器 ( 图 2 )。

TOF 型质谱仪的优点, 包括非常容易获得高质量的分辨率, 穿透率高和没有质量范围的限制等等。这些特性, 在 TOF-SIMS 仪器中以小于  $1 \times 10^{12}$  [ions/cm<sup>2</sup>] 的离子量照射样品时, 除了可同时达到包括这些优点的质谱数据外, 而且也几乎不会对样品造成破坏。



## Key Technology



01. TRIFT™ 三次聚焦分析仪适用于平面、不平整以及表面形貌复杂的样品
02. 创新的离子枪以实现高精度的测量
03. 多种溅射离子枪实现三维成像的深度分析
04. SmartSoft™-TOF 软件,使得样品分析操作更简单容易
05. 多功能样品处理
06. 双束电荷中和 (专利)

## TRIFT™ 三次聚焦型分析仪 适用于平面、不平整以及表面 形貌复杂的样品

当二次离子以不同的初始能量和角度从样品表面释放时，即使是质量完全相同的离子，在分析仪内的飞行时间也会产生差异，而此飞行时间的差异是导致质量分辨率变差的原因之一。

nanoTOF II 采用的是三重聚焦静电分析仪（如图三所示，而TRIFT型意指 TRIPLE Focusing ToF），可以同时矫正由初始能量和发射角在同一时间上的差异而发生的飞行时间差。这TRIFT型分析仪最大的优势和特点是同时实现了高质量分辨率和高检测灵敏度，并且弥补了传统 Reflectron 分析仪的问题，使在成像时不再因样品形状起伏而造成阴影效应。

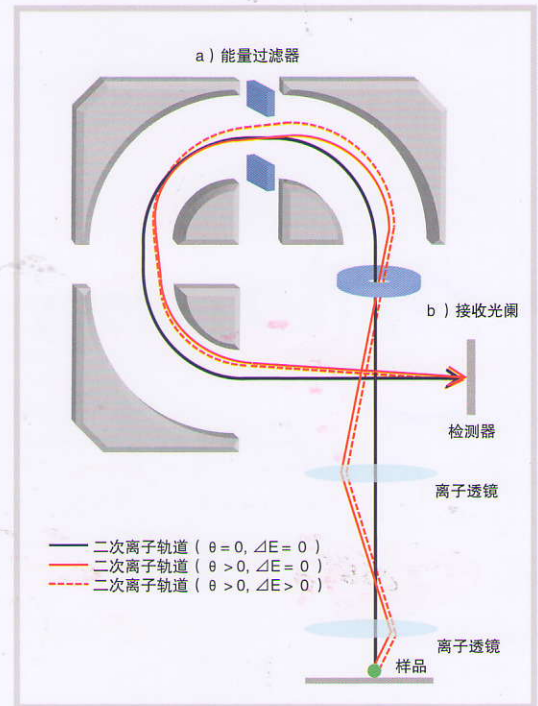


图3 TRIFT型分析仪示意图

### 透过能量过滤器 (Energy Slit) 达到最宽的通过能

图4是绝缘陶瓷切面的TOF-SIMS观察结果，以及样品的示意图。断裂面平坦，但是有高低差，产生位置不同的二次离子决定了离子的加速能量不同。

如上述TRIFT类型的分析仪，通过完全打开能量过滤器（图3a），如图4a中所示，即便是有高度差，也能观察在整个样品表面的二次离子形成的图像。另一方面，如果通过能不够宽，如图4c, d, 相同的高度，（电位）不同地方产生的二次离子分布的图像也不同，只能观察到一部分。

TRIFT型分析器是即使能量分布在200eV以上，100 μm以上高度差的样品，也能够用TOF-SIMS测量出最准确的数据。

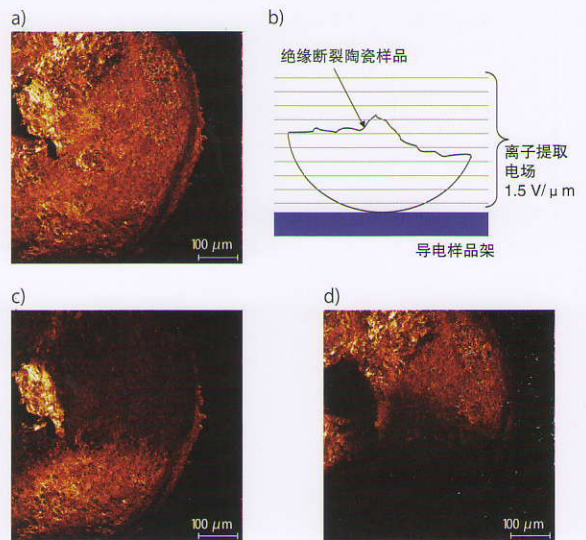


图4 TOF-SIMS 观察绝缘陶瓷断裂样品

- a) 宽的通能范围的样品观察  
b) 测量绝缘断裂陶瓷时的电场示意图  
c), d) 窄通能下样品观察的效果

### 宽立体接收角度：达 $\pm 90^\circ$ (Acceptance Angle)

如果样品具有复杂的形状，而导致样品周围电场扭曲形成从样品表面释放出的二次离子拥有各种各样的角度，那么上述TRIFT型分析仪可以通过宽的导入立体角对发射角度不同的二次离子飞行时间差进行校正，最后即可不受样品形状影响而获得没有阴影效应问题的二次离子成像图。

图5是铟 (In) 板上分散的镍 (Ni) 球 (10 ~ 40 μm) 的二次离子成像。当TRIFT型分析仪接收光阑（图3b）全开的时候，获得如图5a, b那样，没有阴影且清晰的图像，当接收光阑狭窄的时候，代表接近于垂直的角度发射，如图5c, d所示，二次离子成像就会有阴影，亦化表二次离子在因样品形状而在阴影处得不到任何讯号的问题。

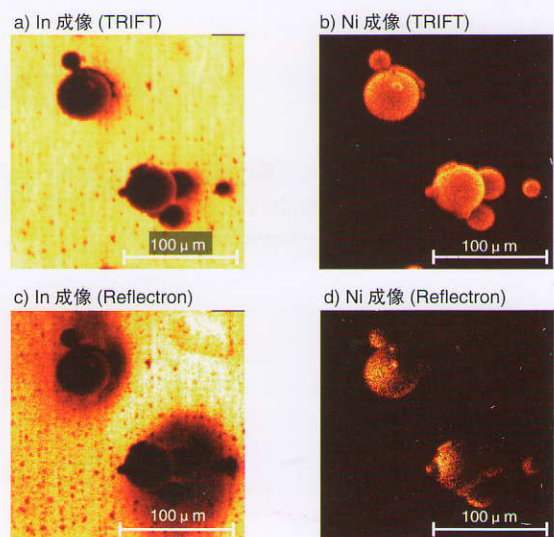


图5 In板上的Ni球的成像结果  
a), b) 接收光阑全开的场合  
c), d) 接收光阑狭窄的场合

Key  
 Technology

02

创新的离子枪实现高精度的测量 **NEW**

nanoTOF II 配备了新开发的离子枪（对应的源可选配Bi, Au或Ga），空间分辨率最小能达到70纳米（Bi<sup>3+</sup>见图6）。此外，在新设计的脉冲压缩（Bunched）机制，采用高质量分辨率模式，空间分辨率可达500纳米以下（Bi<sup>3+</sup>），此全新的设计提高了三倍以上的电流密度，同时提高了灵敏度，空间分辨率和质量分辨率。

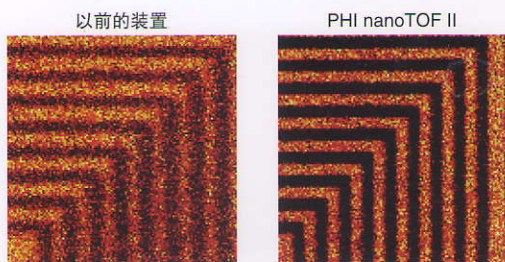
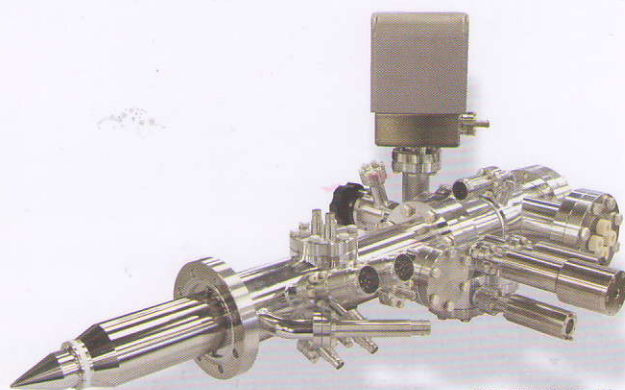


图6 Cr花样的观察结果



新研制一次离子枪

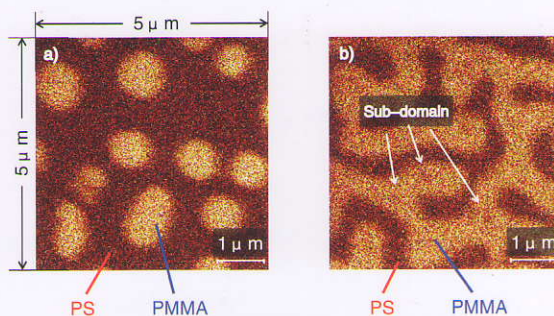


图7 PS / PMMA混合物的高空间分辨率模式测定结果  
 a) PS : PMMA = 30 : 70, b) PS : PMMA = 20 : 80

高空间分辨率模式

图7显示的是高分辨率模式下，获得的聚苯乙烯（PS）/聚甲基丙烯酸酯（PMMA）混合物的测量结果。可以明显的观察到以前AFM等观察到的亚微米领域的相分离结构分子的分布。

高质量分辨率模式

在改良了一次离子压缩模式时（Bunched mode）的方法，且同时在配合最佳的聚焦能力，质量分辨率也得到了飞跃性的提升。

如图8所示，使用PHI nanoTOF II 对 PS / PMMA聚合物获得全离子图像和特征质谱，可同时获得优异的质量分辨能力（>8000）和高的空间分辨率（<1μm）。

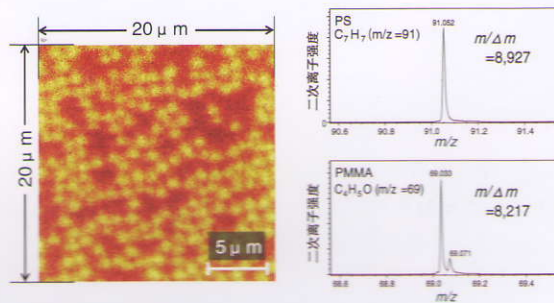


图8 PS / PMMA聚合物的高质量分辨率模式测试结果

实现高灵敏度,高质量分辨率

将高亮度离子源，高精度脉冲装置，高分辨率分析仪相结合，来实现低噪音，高灵敏度，高质量分辨率的二次离子质谱测量。

图9 显示的是晶片Si的谱图，在12000以上的高质量分辨率能检测到<sup>29</sup>Si（红色）。

另外，如图10，硅上的微量铁元素的质谱分析，15000以上的高质量分辨率下，可以清楚分辨微量铁（绿）和硅（蓝）的谱峰。

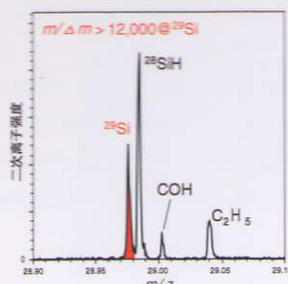


图9 硅的高质量分辨率的质谱分析

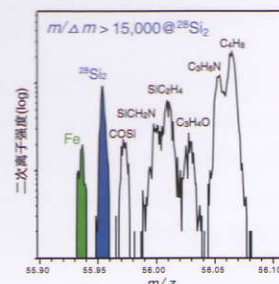


图10 硅上的微量铁元素高质量分辨率的质谱分析

## 多种溅射离子枪实现三维成像的深度分析

### 无机材料

#### 微量元素高灵敏度的深度剖析

- 半导体多层膜中的掺杂
- 陶瓷中的微量添加元素
- 半导体表面的金属污染
- 使用同位素去判别氧化态和与水反应时样品信息
- 金属中添加微量元素的晶界偏析

#### 选配

### 高亮度低能量铯离子枪 NEW 高亮度低能量氙 / 氧离子枪

TOF-SIMS 专用的深度分析溅射的两种离子枪（双离子束）。无机化合物的高灵敏度分析，增加二次离子产额的铯离子枪（负离子分析）和氧离子枪（正离子分析），一般被用作溅射离子枪。

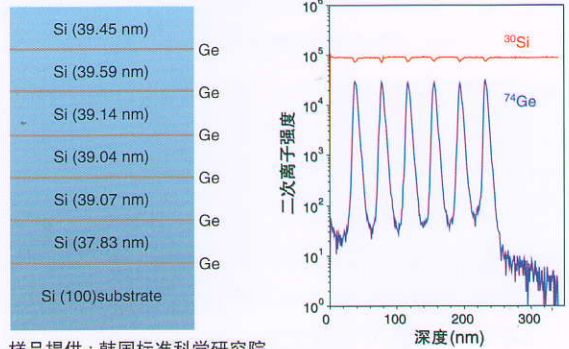
nanoTOF II 铯离子枪最小能量为250eV，也可安装氧离子枪，在深度方向分析，以实现绝佳的深度分辨率。



铯离子枪

#### 高精度的深度分析

图11是用铯离子枪观察超薄锗样品膜的深度组成的例子。在高的深度分辨率和高灵敏度的测定下，约40纳米超薄的层叠锗样品膜在使用nanoTOF II 分析所得到的深度分析结果。



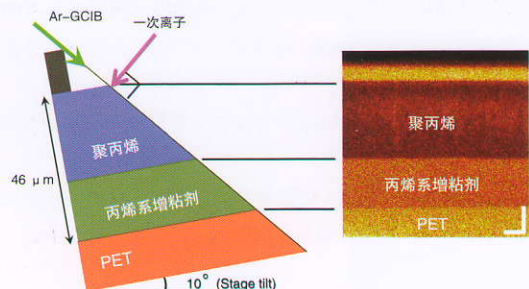
样品提供：韩国标准科学研究院  
(参考) Meas. Sci. Technol. 18(2007)2750-2754

图11 Si/Ge多层膜的深度方向测试结果

## 世界上第一个用氙气体团簇离子束处理横截面 ( FIB cut )

### 用 TOF-SIMS 观察 10 μm 左右的有机薄膜断面

用TOF-SIMS现场测量约50微米厚的有机多层横截面。一般来说，根据截面制备有机高分子会有表面的损伤和加工后的表面污染问题，可以用低损伤的氙气体团簇离子源对样品加工，在分子结构不变的情况下制备剖面 ( FIB cut)。并且，在nanoTOF II 中，可以通过成像获得如同深度方向的组成分布信息。



## — 可同时配置三种溅射离子枪 —

### 有机材料

#### 对有机高分子材料低损伤溅射的例子

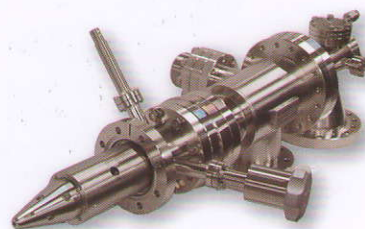
- 对有机薄膜结构剖析和添加剂的三维分布观察
- 对有机半导体薄膜 (OLED, 有机太阳能电池等) 的三维成膜表征
- 对有机混合薄膜 (锂电池) 和SEI 薄膜的有机表征
- 对药片等药剂分布的表征
- 对化妆品成分的渗透表征

#### 选配

### 氙气团簇离子枪 NEW C<sub>60</sub> 团簇离子枪

采用氙、铯等原子离子束对有机化合物溅射, 会破坏有机化合物的分子结构, 因此用其进行深度剖析很难得出完整的有机分子结构。

而采用C<sub>60</sub> 离子源和氙气团簇离子源可对有机材料进行低损伤溅射和深度剖析, 从而可研究有机化合物的分子结构。



氙气团簇离子枪

#### 10 μm 厚膜层的三维解析

图12是10 μm厚的膜在表面溅射后, 三维结构分析的例子。绿的表示尼龙, 紫的表示聚乙烯。在图中可以看到2种材料之间复合层总共7层的结构。此外, 经过软件简单的分出三维中其中两面可以看到在层结构中尼龙在一特定的方向延伸。

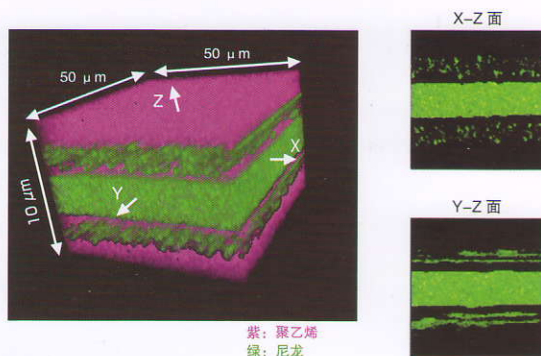
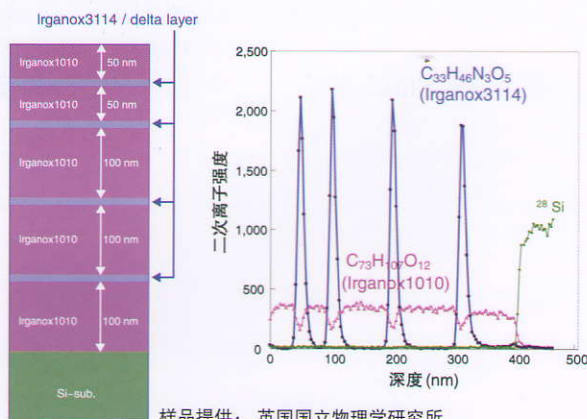


图12 多层膜的三维成像图

#### 有机多层薄膜的深度分析

塑料添加剂经常会采用Irganox1010和Irganox3114之间三角状的成膜结构, 使用低损伤的氙气团簇离子束对样品溅射以得到深度方向的组成测量结果。

使用nanoTOF II 进行以上实验可以清楚的测到 Irganox1010 层在深度方向均匀的分布, 而即使在持续溅射到更底层的Irganox3114时仍然可以获得优异的深度分辨能力。



样品提供: 英国国立物理学研究所

图13 Irganox多层膜的深度方向测试结果

# SmartSoft™-TOF 软件 使得样品分析操作更简单容易



## 全自动五轴样品台 / 送样机构

采用了电脑控制的五轴自动的样品台 (X, Y, Z, 旋转, 倾斜), 从进样室到分析位置的自动导入, 自动送达。另外, 以任何一点为中心的旋转样品 (Compucentric rotation)。

通过在进入真空室前, 拍摄进样室中样品的照片, 以此作为导航图, 在分析定位时对操作非常简单方便。此外, 样品托尺寸达到100mm<sup>2</sup>的大小, 适合各种大小的样品。

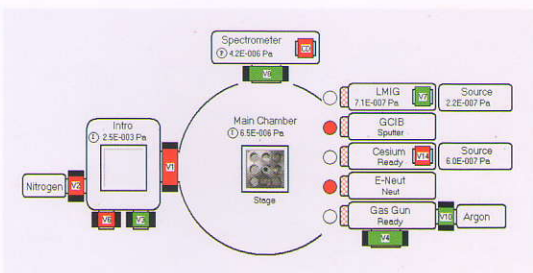


图14 采用电脑全自动样品传送设计



图15 样品在进样室

## 使样品导航更容易 测量控制数据分析软件: SmartSoft™-TOF

在软件 SmartSoft-TOF中, 可同时使用导航图照片, 实时的光学影像, 二次电子成像, 或二次离子质谱成像去确认定位。图16是SmartSoft-TOF在样品定位时的介面, 在同一视窗可以同时观察到各种影像输出。可以轻松导航到需要分析的样品上。

① 样品在进样室时拍下的照片

② 实时的影像

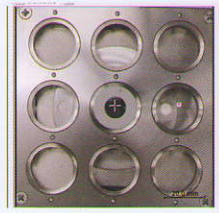
③ SIM\* 二次电子像

\* SIM: Scanning Ion Microscope

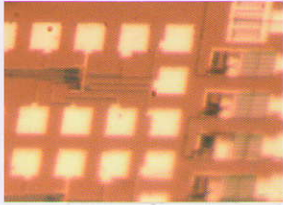
SIMS离子放大图      二次离子

图16 SmartSoft-TOF的屏幕导航例子

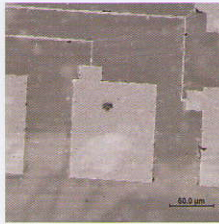


**步骤①****通过进样室拍照的导航图**

首先，在样品放置在进样室后拍下照片。拍摄好的照片会自动传输到SmartSoft-TOF软件中。软件内的照片和样品台的坐标是一一对应的。因此，鼠标在照片中央的“+”位置操作，就是希望自动移动到样品台上的相对应位置上。

**步骤②****实时的影像的光学影像**

实时的光学影像支持 point & click 功能，只需在影像上一点，样品台就可移动到点选的位置。准确度可以达到几微米内。

**步骤③****SIM 二次电子成像或二次离子成像**

最后一步实际上是运用离子束，获取所测区域的SIM影像或二次离子像。以取得准确的样品定位进行所需的分析。

**测量数据的处理**

图17是处理数据介面的一个例子。在SmartSoft-TOF 软件中，可以同时实现包括质谱解析，影像分析，谱图分析三维影像与深度分析等等。

**质谱分析**

在TOF-SIMS中，根据分子结构反映的质谱，能更详细的对化学结构进行分析。

**影像分析**

影像的分辨率，测量时有3种可供选择：256 × 256，512 × 512，1024 × 1024，每个像素点都存储着质谱的信息。测量之后，任何区域的质谱都可以在后数据处理时提取出来。

**深度剖析**

TOF-SIMS中，经过反复测量和溅射，得到深层的结构。这段期间内，所有的质谱都会被保存，完成测量后，任意深度的质谱都可以在后数据处理时提取出来。

**三维剖析**

深度概况的数据源于在深度改变时样品结构的变化，在进行完深度分析后不仅可以拥有内部的信息，三维构筑的信息也可以得到。

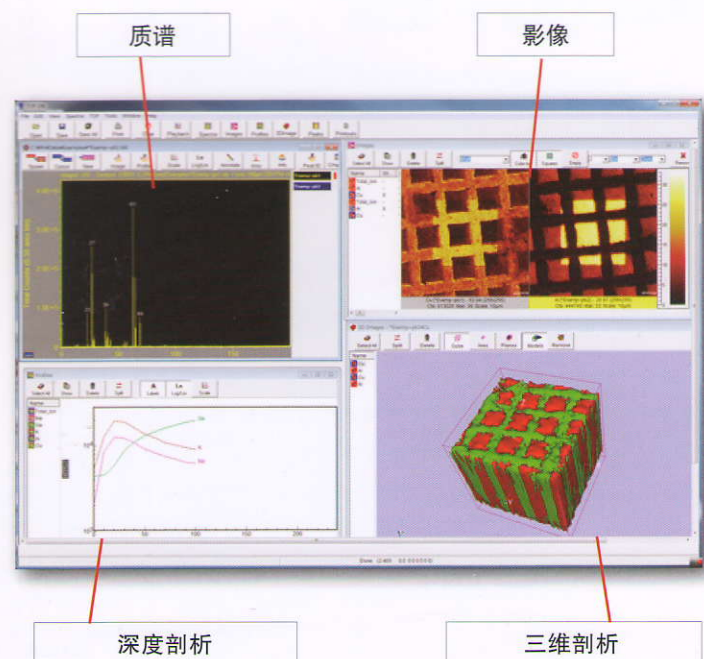


图17 SmartSoft-TOF的数据处理介面

## 样品托

提供了两种类型的标准样品托，有直径25mm，样品在样品托背面安装并固定（Back-mount），能放9个样品的样品托，方便对准样品高度。也有直接在样品托正面安装样品，可放置和样品托一般大小的样品（100mm<sup>2</sup>），方便制样。

加热冷却样品托 选配

用液氮冷却和用加热器加热样品台，在-150℃到200℃之间可控。样品托上配有温度感应装置，当样品在进样室开始，软件即马上显示实时温度回读。另外也可以选配最高可达600℃只做加热的样品托。

## 使用冷却样品的方法对高挥发性材料进行分析并配合使用氦气团簇离子源切割断面以观察

图18是两层结构的显示器材料在冷却下用氦气团簇离子束进行断面加工，并得到剖面断面观察的例子。这种材料的第二层是挥发性很高的添加剂（327u），图18a中可见在室温下添加剂因挥发掉而未被检测到，但在冷却之后，在图18b中就可以清楚的分析出来。而图18c就表示了剖面成像时的影像结果。

样品真空传送管 选配

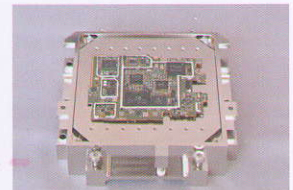
为了使样品放入进样室前不接触大气。可以在手套箱中将样品放入样品真空传送管中，测试完再放到手套箱中取出。锂电池就是一个必须在分析前让样品避免接触到大气很重要的例子。

## 锂电池上负极的表面测量结果

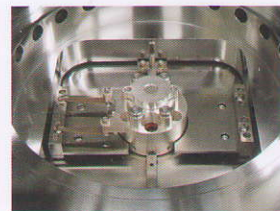
图19是锂电池负极表面测量结果的例子。图19a是当样品通过大气传送时，分析结果因样品氧化而无法得到有用的数据。而在图19b则可以看到，在使用样品真空传送管时锂电池保有了原始的样品信息。图19c更使用了ToF-SIMS的成像功能，观察到来自电解液中的C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>和PF<sub>6</sub>，并加上LiF<sub>2</sub>的分布情况。同时获得了高质量和空间分辨率的能力。



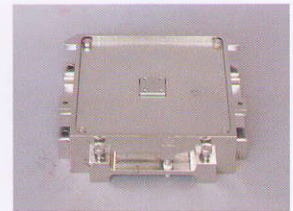
背面放样样品托（Back-mount）



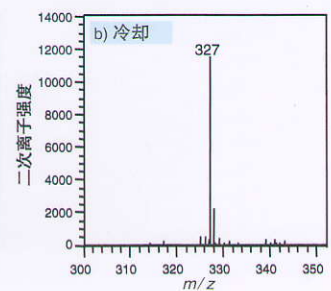
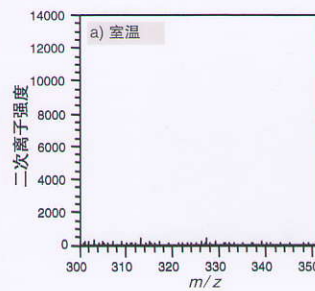
正面放样样品托（Front-mount）



加热冷却样品托



加热样品托

m/z 327(Additive)  
(-140°C)

冷却 / 加热样品托

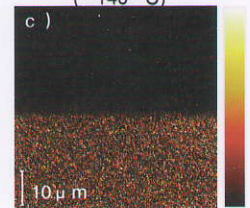
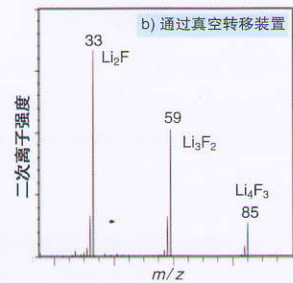
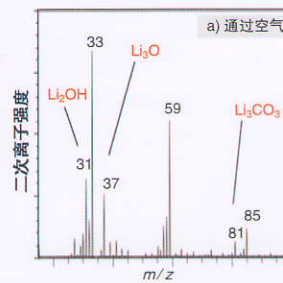


图18 挥发性材料的ToF-SIMS分析结果



真空转移装置

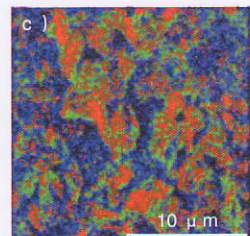
红: PF<sub>6</sub> 绿: LiF<sub>2</sub> 蓝: C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

图19 锂电池的测量结果

### 场地和环境要求 (标配)

#### 配置

① 主机重量	: 950 kg
② 电子控制柜重量	: 500 kg
③ 电脑桌	
门宽	: 宽122厘米以上, 高205厘米以上
建议面积	: 500 cm × 350 cm

#### 场地要求

电力	: 200-230 V 交流·单相 50 A* 50/60 Hz
接地	: D种
压缩空气	: 最小580 kPa
干氮气	: 最大18 kPa
氦气	: 纯度 99.9995%以上

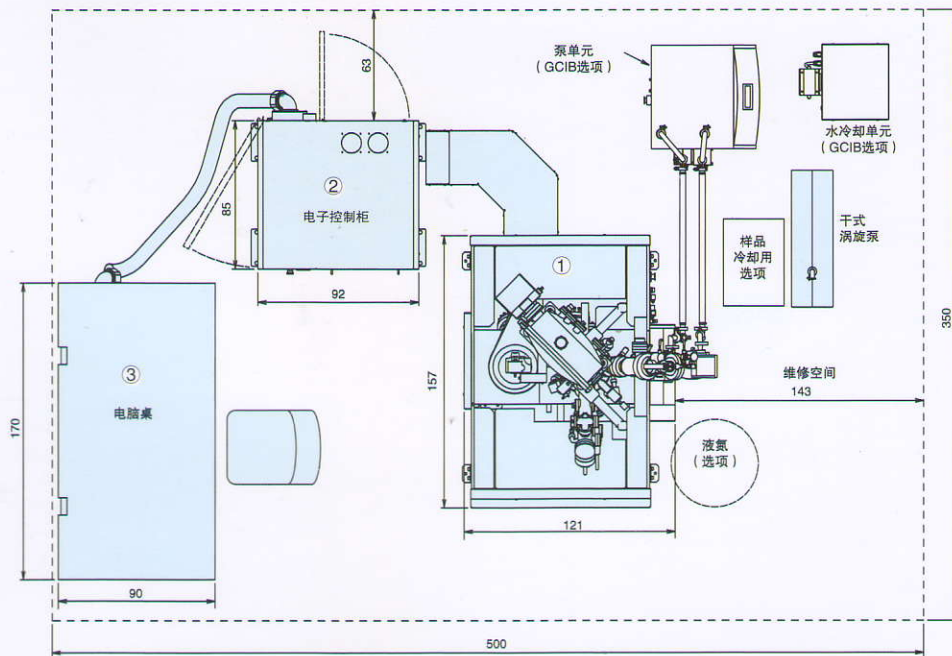
#### 环境要求

静态磁场	: 100 μT (1G) 以下
交变磁场	: 0.3 μT (3mG) 以下
震动	: 速度 6.35 μm/sec.以下 (1-100 Hz)
温度	: 24 ± 3°C
湿度	: 70%以下 (无冷凝)

\* 如使用不间断电源则需要75 A

### PHI nanoTOF II™ 平面图

单位: cm



### 主要性能 (以Bi为主要离子源时)

- 无机材料的质量分辨率 ( $m/\Delta m$ ): 硅 ( $^{28}\text{Si}$ 和 $^{28}\text{SiH}$ ) 大于12000
- 有机材料的质量分辨率 ( $m/\Delta m$ ): PET (104 u) 大于12000
- 最小离子束直径: 70纳米 (空间分辨率优先模式)、0.5 μm (质量分辨率优先模式)

### 选 配

氦气团簇离子枪、C60团簇离子枪、铯离子枪、氦/氧离子溅射枪、样品加热冷却装置、样品加热装置、样品真空传输管、氧泄漏系统、Zalar高速旋转系统、聚焦离子束 (Focused Ion Beam)、前处理室、各种特殊样品托、离线数据处理系统、Static SIMS Library等。

# ULVAC-PHI, INC.

<https://www.ulvac-phi.com>



## 本社・工場

〒253-8522 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地  
TEL: 0467-85-6522 (代)  
FAX: 0467-85-9406

## 大阪営業所

〒532-0003 大阪府大阪市淀川区宮原3-3-31 上村ニッセイビル5階  
TEL: 06-6350-2670  
FAX: 06-6350-2680



## 高德英特（北京）科技有限公司

北京市海淀区中关村大街45号兴发大厦408室（邮编：100086）  
TEL +86-010-6251-9668 FAX +86-010-6251-3509

## 南京实验室

南京市江宁区秣陵街道殷富街402号临港同策同心圆1-207室（邮编：211100）  
TEL +86-25-5183-6816 FAX +86-25-5183-6816

E-mail: [sales@coretechint.com](mailto:sales@coretechint.com)

[www.instrument.com.cn/netshow/SH103314/](http://www.instrument.com.cn/netshow/SH103314/)



## 高德科創有限公司

香港九龍荔枝角永康街37-39號福源廣場12樓A & B室  
TEL +852-3748-9602 FAX +852-3527-3507

E-mail: [sales@coretechint.com](mailto:sales@coretechint.com)

[www.coretechint.com](http://www.coretechint.com)

PHI  
在中国

